RESIN LAMINATE AND ITS APPLICATION

Patent number: JP9262948
Publication date: 1997-10-07

Inventor: YAMAMOTO TETSUYA; MORISHIGE KOZO; WAGA

YOSHITAKA

Applicant: MITSUI PETROCHEMICAL IND

Classification:

- International: B32B25/08; B32B27/32; B65D65/40; B65D81/34;

B32B25/00; B32B27/32; B65D65/40; B65D81/34; (IPC1-7): B32B27/32; B32B25/08; B32B27/32;

B65D65/40; B65D81/34

- european:

Application number: JP19960074564 19960328 Priority number(s): JP19960074564 19960328

Report a data error here

Abstract of JP9262948

PROBLEM TO BE SOLVED: To make heat resistance, transparency, flexibility, low temperature impact strength and hygiene improve by specifying the properties of a laminate in which the outer layer is formed from polypropylene, the intermediate layer is formed from elastomer, polyethylene, of polypropylene, and the inner layer is formed from propylene copolymer or polyethylene. SOLUTION: The outer layer of a laminate is formed from propylene homopolymer or propylene.'-olefin random copolymer which is prepared from at least 50 mole % propylene and ethylene or 4-8C &alpha -olefin, at least one intermediate layer which constitutes the intermediate layer part is formed by selecting elastomer, polyethylene, and polypropylene, and the inner layer is formed from propylene.&alpha -olefin random copolymer which is prepared from at least 50 mole % of propylene and ethylene or 4-8C &alpha -olefin or polyethylene. The haze after retort sterilization treatment of the resin laminate is made not exceeding 30%, and the heat distortion temperature is made at least 121 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-262948

(43)公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. ⁸		識別記号	庁内整理番号	ΡI	ΡI		技術表示箇所	
B 3 2 B	27/32			B32B 2	7/32	1	E	
		103	1			0 3		
	25/08			2	25/08			
B 6 5 D	65/40		B65D 6	5/40		A		
	81/34			8	31/34		v	
				審查請求	未請求	請求項の数 6	OL (全 10 頁)	
(21)出願番号		特願平8-74564	(71)出顧人	0000058	000005887			
					三井石剂	5油化学工業株式会社		
(22)出顧日		平成8年(1996)3月28日			東京都刊	F代田区度が関	三丁目2番5号	
				(72)発明者	山 本	徹 也		
					千葉県市	市原市千種海岸 :	3番地 三井石油化	
					学工業核	株式会社内		
				(72)発明者	森 重	浩 三		
					十类果市	片原市千種海岸 :	3番地 三井石油化	
				1 V	学工菜树	株式会社内		
				(72)発明者	和質	養隆		
					千葉県市	市原市千種海岸:	3番地 三井石油化	
					学工業校	株式会社内		
				(74)代理人	弁理士	鈴木 俊一郎		

(54) 【発明の名称】 樹脂積層体およびその用途

(57)【要約】

【解決手段】本発明の樹脂積層体は、外層と1または2以上の中間層を含む中間層部と内層とからなり、外層が7° 吡゚レン単独重合体または7゚吡゚レン・α-オレフィンランダム共重合体で形成されており、中間層部を構成する少なくとも1つの中間層が、エラストマー、ポリエチレンおよびポリプロピレンから選ばれた1種類の素材、または2種類以上の素材を含有している組成物で形成されてなり、内層がプロピレン・α-オレフィンランダム共重合体またはポリエチレンで形成されてなり、かつ、樹脂積層体はレトトト滅菌処理後のႷス゚が30%以下であり、変形開始温度が121℃を超える温度であることを特徴としている。本発明の容器は、上記のような樹脂積層体を構成素材としていることを特徴としている。

【効果】上記樹脂積層体および容器は、耐熱性、透明性、柔軟性、低温衝撃強度等の機械的強度特性および衛生性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】外層[I]と1または2以上の中間層を含 む中間層部 [II] と内層 [III] とからなる樹脂積層体

外層[I]が、プロピレン単独重合体(a)、または5 0モル%以上のプロピレンとエチレンもしくは炭素原子 数4~8のα- オレフィンとからなるプロピレン・α-オレフィンランダム共重合体(b)で形成されており、 中間層部 [II] を構成する少なくとも 1 つの中間層 [II -1] が、エラストマー(c)、ポリエチレン(d)およ びポリプロピレン(e)から選ばれた1種類の素材、ま たは2種類以上の素材を含有している組成物で形成され てなり、

内層 [III] が、50モル%以上のプロピレンとエチレ ンもしくは炭素原子数4~8のα-オレフィンとからな るプロピレン・α-オレフィンランダム共重合体

(f)、またはポリエチレン(g)で形成されてなり、 かつ、

樹脂積層体は、(i)レトルト滅菌処理後のヘイズが3 0%以下であり、(ii)変形開始温度 [Td(℃)]が 20 121℃を超える温度であることを特徴とする樹脂積層

【請求項2】ヤング率が3,500kg/cm²以下で あることを特徴とする請求項1に記載の樹脂積層体。

【請求項3】前記外層 [I]、中間層 [II-1] および内 層 [III] のうち、少なくとも1つの層が、密度が0. 950g/cm³以上で、分子量分布 (Mw/Mn) が 4. 0以下である高密度ポリエチレン(h)を5~30 重量%含むポリオレフィン組成物で形成されていること を特徴とする請求項1に記載の樹脂積層体。

【請求項4】前記中間層部 [II] の厚みが、樹脂積層体 全体の厚みの40%以上75%未満であり、かつ、 前記中間層 [II-1] が、密度が 0. 950g/cm³以 上で、分子量分布 (Mw/Mn) が4. 0以下である高 密度ポリエチレン(h)を5重量%以上15重量%未満 の量で含むポリオレフィン組成物で形成されていること を特徴とする請求項1に記載の樹脂積層体。

【請求項5】前記中間層部 [II] の厚みが、樹脂積層体 全体の厚みの75~90%の範囲内であり、かつ、 前記中間層 [II-1] が、密度が 0. 950g/cm³以 40 上で、分子畳分布(Mw/Mn)が4.O以下である高 密度ポリエチレン(h)を15~30重畳%含むポリオ レフィン組成物で形成されていることを特徴とする請求 項1に記載の樹脂積層体。

【請求項6】請求項1~5のいずれかに記載の樹脂積層 体を構成素材としていることを特徴とする容器。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の技術分野】本発明は、フィルム、シート、チュ ープ等の樹脂稅層体、およびその用途に関し、さらに詳 50 整性に劣っているため、上記要求を満足させることがで

しくは、各層がポリプロピレン等のポリオレフィン系樹 脂組成物で形成されてなる3層以上の層から形成されて なる樹脂積層体、およびその樹脂積層体を用いた容器で あって、薬剤や食品等を収容するレトルトパウチ、輸液 バッグなどのように、高温条件下で滅菌処理が行なわれ る容器に関する。

[0002]

【発明の技術的背景】現在、使用されている医療用容器 としては、ガラス、ポリエチレン、ポリプロピレン等か らなる硬質の容器と、可塑剤を含むポリ塩化ビニルから なる軟質の袋が知られている。

【0003】しかしながら、上記の硬質の容器は、血 液、薬液などの内容液を滴下する際に、通気針または通 気孔付きの輸液セットを用いて空気を導入する必要があ り、また、これらの器具による内容液の汚染等を生じる 虞がある。一方、軟質の袋は、内容液を滴下する際に、 上記の硬質の容器とは異なり、空気の導入が不要であ り、内容液の滴下と共に袋自体が大気圧によって絞られ るため、衛生性、運搬の便利性、廃棄物の嵩が小さい等 の利点がある。しかしながら、ポリ塩化ビニルに含まれ る可塑剤、残留モノマーの毒性等の問題がある。

【0004】これに対し、柔軟性、透明性、衛生性等の 向上を目的として、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エ ラストマー等のポリマーを中間層に用いた医療用袋が提 案されている。(特開昭58-165866号公報)。 【0005】しかしながら、この医療用袋では、中間層 に使われるポリマーの耐熱性が乏しいため、レトルト滅 菌処理時に袋にシワ状態が発生するなどの問題がある。 また従来のポリエチレンを原料とした医療用袋は、耐熱 性がやや不十分で滅菌温度を高くすることが出来ないた め、滅菌処理時間が長くなったり、あるいはクリーン度 の高い雰囲気下で滅菌処理を行わなければならないなど の滅菌処理工程での効率の悪さが問題になっている。

【0006】したがって、衛生性および柔軟性が良好 で、日本薬局方に示されている115℃以上、とりわけ 121℃の滅菌処理を行なっても透明性が失われず、し かも、耐熱性に優れ、シワや変形が生じたりしないよう な医療用容器の出現が望まれている。

【0007】ところで、一般に食品ラミネート包装材料 のシーラントフィルムには、ポリオレフィン系樹脂が使 用されており、レトルト食品用としては121℃以上の 条件で滅菌することが多いため、耐熱性の観点から融点 の高いポリプロピレンフィルムが用いられることが多

【0008】しかしながら、近年の大型業務用容器のパ ウチ化等により耐衝撃性が重要視されてきており、同時 に、内容物が確認できる方が良いとの観点から透明性も 要求されるようになっている。

【0009】ポリプロピレンフィルムは一般に耐低温衝

きない。また、耐低温衡整性を改良したフィルムとして、エチレン・プロピレンブロック共重合体等のフィルムがあるが、これらのフィルムは、透明性に劣るため、透明性を必要とする分野には使用することができない。【0010】したがって、衛生性、透明性、柔軟性、耐低温衡整性および耐熱性に優れた樹脂積層体およびその樹脂積層体を用いた容器の出現が従来より望まれている。

[0011]

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、121℃以上という過酷な条件下で滅菌処理を行なっても変形がほとんど無いほどに耐熱性に優れるとともに、透明性、柔軟性、低温衝撃強度等の機械的強度特性および衛生性に優れた容器の素材として使用できる樹脂積層体およびその樹脂積層体を用いた容器を提供することを目的としている。

[0012]

【発明の概要】本発明に係る樹脂積層体は、外層[1] と1または2以上の中間層を含む中間層部 [II] と内層 20 [III] とからなる樹脂積層体であって、外層[I] が、プロピレン単独重合体(a)、または50モル%以 上のプロピレンとエチレンもしくは炭素原子数4~8の α- オレフィンとからなるプロピレン・α- オレフィン ランダム共重合体(b)で形成されており、中間層部 [II] を構成する少なくとも1つの中間層 [II-1] が、 エラストマー(c)、ポリエチレン(d)およびポリプ ロピレン(e)から選ばれた1種類の素材、または2種 類以上の素材を含有している組成物で形成されてなり、 内層 [III] が、50モル%以上のプロピレンとエチレ 30 ンもしくは炭素原子数4~8のα-オレフィンとからな るプロピレン・α-オレフィンランダム共重合体 (f)、またはポリエチレン(g)で形成されてなり、 かつ、樹脂積層体は、(i)レトルト滅菌処理後のヘイ ズが30%以下であり、(ii)変形開始温度 [Td (°C)] が121℃を超える温度であることを特徴とし ている。

【0013】本発明に係る樹脂積層体は、ヤング率が3,500kg/cm²以下であることが好ましい。また、本発明に係る樹脂積層体は、前記外層 [I]、中間40層 [II-1] および内層 [III] のうち、少なくとも1つの層が、密度が0.950g/cm³以上で、分子畳分布(Mw/Mn)が4.0以下である高密度ポリエチレン(h)を5~30重畳%含むポリオレフィン組成物で形成されていることが好ましい。

【0014】本発明に係る樹脂積層体における前記中間層部 [II] の厚みが、樹脂積層体全体の厚みの40%以上75%未満である場合、前記中間層 [II-1] は、密度が0.950g/cm³以上で、分子量分布(Mw/Mn)が4.0以下である高密度ポリエチレン(h)を5 so

重量%以上15重量%未満の量で含むポリオレフィン組成物で形成されていることが好ましい。

【0015】また、本発明に係る樹脂積層体における前記中間層部 [II] の厚みが、樹脂積層体全体の厚みの75~90%の範囲内である場合、前記中間層 [II-1] は、密度が0.950g/cm³以上で、分子量分布(Mw/Mn)が4.0以下であるの高密度ポリエチレン(h)を15~30重畳%含むポリオレフィン組成物で形成されていることが好ましい。

【0016】本発明に係る容器は、上記のような、本発明に係る樹脂積層体を構成素材としていることを特徴としている。なお、本明細書中の「樹脂積層体」は、具体的には、3層以上のフィルム、シート、チューブを指す。

[0017]

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る樹脂積層体お よびその樹脂積層体を用いた容器について具体的に説明 する。

【0018】樹脂積層体

まず、本発明に係る樹脂積層体について説明する。本発明に係る樹脂積層体は、外層 [I] と1または2以上の中間層を含む中間層部 [II] と内層 [III] とからなる。

【0019】<外層 [I]>本発明に係る樹脂積層体の外層には、プロピレン単独重合体 (a)、または50モル%以上のプロピレンとエチレンもしくは炭素原子数 $4\sim80$ α - オレフィンとからなるプロピレン・ α - オレフィンランダム共重合体 (b) が用いられる。

【0020】 このようなα-オレフィンとしては、具体的には、エチレンのほか、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。中でも、エチレン、1-ブテンが好ましい。

【0021】 これらの α - オレフィンは1 種または2 種以上組み合わせて用いることができる。本発明で用いられるプロピレン・ α - オレフィンランダム共重合体

(b) としては、たとえばプロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体、プロピレン・1-ヘキセンランダム共重合体、プロピレン・1-オクテンランダム共重合体などが挙げられる。

【0022】上記のプロピレン単独重合体(a) および プロピレン・ α - オレフィンランダム共重合体(b) の メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238、190℃、荷重2.16kg) は、通常0.1~20g/10分、好ましくは0.2~10g/10分、さらに 好ましくは0.5~8g/10分の範囲にある。

【0023】上記のプロピレン単独重合体 (a) は、融点が $150\sim170$ ℃の範囲内にあることが好ましい。また上記プロピレン・ α - オレフィンランダム共重合体 (b) は、融点が125 ℃ ~145 ℃程度の範囲内にあ

ることが好ましい。

【0024】本発明においては、外層形成成分として、上記のようなプロピレン単独重合体(a)またはプロピレン・α-オレフィンランダム共重合体(b)に加えて、さらに高密度ポリエチレン(h)を併用することが望ましい。

【0025】本発明で用いられる高密度ポリエチレン(h)は、密度が、0.950g/cm³以上、好ましくは0.960~0.970g/cm³の範囲内にあり、かつ分子量分布(Mw/Mn:Mw=重量平均分子 10畳、Mn=数平均分子量)が4.0以下、好ましくは3.5以下である。

【0026】なお、分子量分布(Mw/Mn)は、GP C法により求められる。具体的には、ミリポア社製GP C-150Cを用い、以下のようにして測定する。分離 カラムは、TSK GNH HTであり、カラムサイズ は直径72mm、長さ600mmであり、カラム温度は 140℃とし、移動相には0-ジクロロベンゼン [和光純薬工業(株)製] および酸化防止剤としてBHT [武田薬品工業(株)製] 0.025重量%を用い、1.0m 201/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量がMw <1000およびMw>4×106については東ソー(株)製ポリスチレンを用い、1000<Mw<4×106についてはプレッシャーケミカル社製ポリスチレンを用いた。

【0027】本発明で用いられる高密度ポリエチレン (h) は、エチレン単独重合体、または50モル%以上 のエチレンと炭素原子数 $3\sim12$ の α - オレフィンとか 30 らなるエチレン・ α - オレフィン共重合体である。

【0028】このような α - オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1- ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンなどが挙げられる。中でも、1-ブテン、4-メチル-1- ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

【0029】これらのα-オレフィンは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。本発明では、高密度ポリエチレン(h)としてエチレン単独重合体が好 40ましく用いられる。

【0030】本発明に係る樹脂積層体の外層の一形成成分として高密度ポリエチレン(h)を用いる場合、高密度ポリエチレン(h)は、プロピレン単独重合体(a)および/またはプロピレン・α-オレフィンランダム共重合体(b)と高密度ポリエチレン(h)とを含むポリオレフィン組成物(外層形成成分全体)100重畳%に対して、5~30重畳%、好ましくは5~20重量%の割合で用いられる。

【0031】本発明において、外層 [I] の形成成分と 50

して、高密度ポリエチレン(h)を上記のような割合で 用いると、容器の柔軟性および透明性を損なうことな く、耐熱性、機械的強度特性をさらに向上させることが でき、また中間層と外層[I]との熱溶着が容易であ る。

【0032】<中間層部 [II] >本発明に係る樹脂積層体の中間層部 [II] は、1または2以上の中間層から構成されており、少なくとも1つの中間層 [II-1] は、エラストマー(c)、ポリエチレン(d) およびポリプロピレン(e) から選ばれた1種類の素材、または2種類以上の素材を含有している組成物から形成されている。すなわち、上記成分(c)、(d)または(e)をそれぞれ単独で使用することができるし、また成分(c)と(d)との併用、成分(c)と(d)と(e)との併用、成分(c)と(d)と(e)との併用が可能である。

【0033】<u>中間層 [II-1]</u>

上記中間層 [II-1] の形成成分として用いられるエラストマー(c) は、密度が通常 0.880 g/c m³以上、0.905 g/c m³未満、好ましくは 0.885 ~ 0.900 g/c m³の範囲内にある α -オレフィン共重合体ゴムであることが好ましい。

【0034】このような α - オレフィン共重合体ゴムとしては、具体的には、プロピレン・1-ブテン・エチレン共重合体ゴム(PBER)、プロピレン・エチレン共重合体ゴム(PER)、エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EBR)、エチレン・1-ブテン共重合体ゴム(PBR)、またはこれらのうちの2種類以上の素材からなる組成物であることが好ましい。

【0035】上記中間層 [II-1] の形成成分として用いられるポリエチレン (d) は、エチレン単独重合体、50モル%以上のエチレンと炭素原子数3~12の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体である。

【0036】このような α - オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1- ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンなどが挙げられる。中でも、1-ブテン、4-メチル-1- ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

【0037】これらの α - オレフィンは 1 種または 2 種以上組み合わせて用いることができる。中間層 [II-1] の形成成分としては、上記ポリエチレン (d) のうち、特に直鎖状ポリエチレンが好ましい。この直鎖状ポリエチレンの密度は、 $0.905\sim0.940$ g/c m³、好ましくは $0.910\sim0.930$ g/c m³ の範囲にある

【0038】密度が上記のような範囲にある直鎖状ポリエチレンを中間層 [II-1] に用いると、柔軟性、耐衝撃

性および透明性に優れた容器を提供し得る樹脂積層体が 得られる。

【0039】上記中間層 [II-1] の形成成分として用いられるポリプロピレン(e) は、上述した外層 [I] 形成用のプロピレン単独重合体(a)、または50モル%以上のプロピレンとエチレンもしくは炭素原子数4~8の α - オレフィンとからなるプロピレン・ α - オレフィンランダム共重合体(b)と同様のプロピレン単独重合体、またはプロピレン・ α - オレフィンランダム共重合体が用いられる。

【0040】このような α - オレフィンとしては、具体的には、エチレンのほか、1-ブテン、4-メチル-1- ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。中でも、エチレン、1-ブテンが好ましい。

【0041】 これらのα-オレフィンは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で用いられるプロピレン・α-オレフィンランダム共重合体としては、たとえばプロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、プロピレン・20・1-ヘキセンランダム共重合体、プロピレン・1-オクテンランダム共重合体などが挙げられる。

【0042】上記のプロピレン単独重合体およびプロピレン・ α - オレフィンランダム共重合体のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238、190℃、荷重2.16kg)は、通常0.1~20g/10分、好ましくは0.2~10g/10分、さらに好ましくは0.5~8g/10分の範囲にある。

【0043】上記のプロピレン単独重合体は、融点が150~170℃の範囲内にあることが好ましい。また、上記プロピレン・ α - オレフィンランダム共重合体は、融点が125℃~145℃程度の範囲内にあることが好ましい。

【0044】また、上記のエラストマー(c)、ポリエチレン(d)およびポリプロピレン(e)のメルトフローレート(MFR;ASTM D 1238、190℃、荷重2.16kg)は、通常0.1~20g/10分、好ましくは0.2~10g/10分、さらに好ましくは0.5~5g/10分の範囲にある。

【0045】本発明においては、中間層 [II-1] の形成 40 成分として、上記のようなエラストマー(c)、ポリエチレン(d)およびポリプロピレン(e)に加えて、さらに上述した外層形成成分として必要により用いられる高密度ポリエチレン(h)と同様の高密度ポリエチレン(h)を併用することが望ましい。

【0046】本発明に係る樹脂積層体の中間層 [II-1] の一形成成分として上記高密度ポリエチレン(h)を用いる場合、高密度ポリエチレン(h)は、エラストマー(c)、ポリエチレン(d)、ポリプロピレン(e) および高密度ポリエチレン(h)を含むポリオレフィン組 50

成物(中間層 [II-1] 形成成分全体) 100重量%に対して、5~30重量%、好ましくは5~20重量%の割合で用いられる。

【0047】中間層 [II-1] の形成成分としての高密度ポリエチレン(h)の好ましい配合量は、樹脂積層体全体の厚みに対する中間層部 [II]の厚みの比率によって異なる。

(1)中間層部 [II] の厚みが、樹脂積層体全体の厚みの40%以上75%未満である場合、高密度ポリエチレン(h)は、上記ポリオレフィン組成物100重畳%に対して、5重畳%以上15重畳%未満の畳で用いるのが好ましい。

(2) また、中間層部 [II] の厚みが、樹脂積層体全体の厚みの75~90%の範囲内である場合、高密度ポリエチレン(h) は、上記ポリオレフィン組成物100重量%に対して、15~30重量%の量で用いるのが好ましい。

【0048】本発明において、中間層 [II-1] の一形成 成分として、高密度ポリエチレン(h)を上記のような 割合で用いると、容器の柔軟性、透明性を損なうことなく、耐熱性、機械的強度特性をさらに向上させることが でき、また外層 [I] と中間層 [II-1] との熱溶着、および内層 [III] と中間層 [II-1] との熱溶着が容易で ある

【0049】<u>中間層 [II-1]以外の中間層</u>

本発明においては、中間層部 [II] は、上述した中間層 [II-1] の1層であってもよいし、また、1つの中間層 [II-1] と、他の種類の組成物または単体からなる中間 層とからなる多層構造とすることもできる。この中間層 は、上記中間層 [II-1] の特定の組成と異なる組成の中間層 [II-1] であってもよい。

【0050】このような多層構造の中間層部 [II] としては、たとえば、上記ポリエチレン(d)で形成された2つの中間層 [II-1]の間に、この2つの中間層 [II-1]を形成するポリエチレン(d)とは異なる種類のポリエチレンで、厚みが中間層部 [II] 全体の厚みの20%以下程度に形成された中間層を1層設けてなる3層構造の中間層部が挙げられる。

【0051】上記の「他の種類のポリエチレン」としては、たとえば、(i) 一の中間層 [II-1] における、上記のポリエチレン(d) と高密度ポリエチレン(h) との混合割合を異にするポリエチレン組成物、(ii) 一の中間層 [II-1] における、上記のエラストマー(c) とポリエチレン(h) との混合割合を異にするポリエチレン組成物などが挙げられる。

【0052】<内層>本発明に係る樹脂積層体の内層 [III] には、50モル%以上のプロピレンとエチレン もしくは炭素原子数 4 \sim 8 0 α - オレフィンとからなる プロピレン・ α - オレフィンランダム共重合体 (f)、またはポリエチレン (g) が好ましく用いられる。

【0053】このプロピレン・ α - オレフィンランダム 共重合体(f)を構成する α - オレフィンとしては、具 体的には、エチレンのほか、1-ブテン、4-メチル-1- ペ ンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。中 でも、エチレン、1-ブテンが好ましい。

【0054】これらのα-オレフィンは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。このようなプロピレン・α-オレフィンランダム共重合体(f)としては、たとえばプロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、プロピレン・1-ベキセンランダム共重合体、プロピレン・1-ベキセンランダム共重合体、プロピレン・1-ベキセンランダム共重合体、プロピレン・1-ベキセンランダム共重合体、プロピレン・1-ベキセンランダム共重合体などが挙げられる。

【0055】また、内層 [III] の形成成分として用いられるポリエチレン(g)は、上述した中間層 [II-1]で用いられるポリエチレン(d)と同様であり、エチレン単独重合体、または50モル%以上のエチレンと1種以上の炭素原子数3~12の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体である。

【0056】内層 [III] の形成成分としては、特に直 20 鎖状ポリエチレン (ポリエチレン(g)) が好ましい。ここにおける直鎖状ポリエチレンは、中間層 [II-1] の形成成分として好ましく用いられる直鎖状ポリエチレンとは密度の範囲が若干異なる。すなわち内層 [III] で用いられる直鎖状ポリエチレンの密度は、0.930~0.945g/cm³、好ましくは0.930~0.940g/cm³の範囲内にある。

【0057】樹脂積層体の内層 [III] としては、高温条件での滅菌処理に際して高温に耐えるとともに、シール強度を保つことができることが要求されるが、上記のような密度を有する直鎖状ポリエチレンを内層 [III] に用いることにより、この要求を満たすことができる。【0058】また、この直鎖状ポリエチレンのメルトフローレート(MFR; ASTM D1238、190℃、荷重2.16kg)は、通常0.1~20g/10分、好ましくは0.2~10g/10分、さらに好ましくは0.5~5g/10分の範囲にある。

【0059】本発明においては、内層 [III] の形成成分として、上記直鎖状ポリエチレンのほかに、特に上述した中間層 [II-1] で必要により用いられる高密度ポリー40エチレン(h) と同様の高密度ポリエチレン(h) を併用することが好ましい。

【0060】内層 [III] に用いられる高密度ポリエチレン(h)は、上述した中間層 [II-1] で用いられることがある高密度ポリエチレン(h)と同一の密度、さらには同一の分子置分布(Mw/Mn)を有していてもよいし、また異なっていてもよい。内層 [III] の形成成分として用いられる好ましい高密度ポリエチレン(h)は、上述した中間層 [II-1] で用いられることがある好ましい高密度ポリエチレン(h)と同じである。

【0061】本発明に係る樹脂積層体の内層 [III] の一形成成分として上記高密度ポリエチレン(h)を用いる場合、高密度ポリエチレン(h)は、内層 [III] の形成成分の合計量100重量%に対して、5~30重量%、好ましくは5~15重量%、さらに好ましくは5~10重量%の割合で用いられる。

【0062】内層 [III] 形成に用いられる高密度ポリエチレン(h)の最適な配合割合は、上記直鎖状ポリエチレンの密度等を考慮して決定される。本発明において、内層 [III] の形成成分として、高密度ポリエチレン(h)を上記のような割合で用いると、容器の柔軟性、透明性を損なうことなく、耐熱性、機械的強度特性をさらに向上させることができ、また中間層と内層 [II I] との熱溶着が容易である。

【0063】 <樹脂積層体>本発明に係る樹脂積層体は、上記のような外層[I]、中間層部[II] および内層[III] から構成されている。

【0064】本発明に係る樹脂積層体における各層の厚さの比は、外層:中間層部:内層=5~30:90~40:5~30、好ましくは5~20:90~60:5~20である。

【0065】本発明に係る樹脂積層体のうち、次のような樹脂積層体が好ましい。

(1) 外層 [I]、中間層 [II] および内層 [III] のうち、少なくとも1つの層が、密度が0.950g/cm³以上、好ましくは0.960~0.970g/cm³で、Mw/Mnが4.0以下、好ましくは3.5以下である高密度ポリエチレン(h)を5~30重量%含むポリオレフィン組成物、特に直鎖状ポリエチレン組成物で形成されている樹脂積層体。

(2) 中間層部 [II] の厚みが、樹脂積層体全体の厚みの40%以上75%未満であり、かつ、中間層 [II-1] が、密度が0.950g/cm³以上、好ましくは0.960~0.970g/cm³で、Mw/Mnが4.0以下、好ましくは3.5以下である高密度ポリエチレン(h)を5重量%以上15重量%未満の量で含むポリオレフィン組成物、特に直鎖状ポリエチレン組成物で形成されている樹脂積層体。

(3) 中間層部 [II-1] の厚みが、樹脂稅層体全体の厚みの75~90%の範囲内であり、かつ中間層 [II-1] が、密度が0.950g/cm³以上、好ましくは0.960~0.970g/cm³で、Mw/Mnが4.0以下、好ましくは3.5以下である高密度ポリエチレン(h)を15~30重畳%含むポリオレフィン組成物、特に直鎖状ポリエチレン組成物で形成されている樹脂積層体。

【0066】本発明に係る樹脂積層体は、レトルト滅菌処理後のヘイズ (ASTM D-1003-61) が30%以下、好ましくは20~0%の範囲内である。このレトルト滅菌処理の条件は、通常115~121℃で20~30分であ

【0067】また、本発明に係る樹脂積層体は、変形開 始温度 [Td (℃)] が121℃を超える温度である。 なお、この変形開始温度 [Td(℃)] は以下のように して測定する。

【0068】すなわち、樹脂積層体からなる袋、または 容器を、アルプ社製RK-4016型小型レトルト高圧 蒸気滅菌器にて、滅菌温度×30分間の熱水滅菌を行な い、滅菌器から取り出した試料について目視観察してそ の変形を評価する。110℃の滅菌温度から始めて、1 回の滅菌が終わる毎に滅菌温度の設定を1℃上げる。こ の操作を繰り返し、滅菌器から取り出した試料に初めて 変形が認められた時、その滅菌温度を [T d (°C)] と する。

【0069】本発明に係る樹脂積層体は、ヤング率(J IS K 7113) が好ましくは3,500kg/cm 2 以下、さらに好ましくは 1, 500~2, 500 kg / c m² の範囲内である。

【0070】本発明に係る樹脂積層体は、使用目的に応 じてフィルム、シートまたはチューブの形態に成形され 20 る。そのうち、フィルムおよびシートの製造方法として は、従来公知の水冷式または空冷式共押出しインフレー ション法、共押出しTダイ法、ドライラミネーション 法、押出しラミネーション法などが挙げられるが、特に 透明性、衛生性などのフィルム性能および経済性などの 面から、水冷式共押出しインフレーション法、共押出し Tダイ法が好ましい。なお、上記のフィルムおよびシー トの製造方法における製造条件は、当然のことながら樹 脂の劣化等を引き起こさないように適当な温度、速度等 が設定される。

【0071】上記フィルム、シートは、使用分野によっ て適当な厚さに成形される。たとえばフィルム、シート を医療用として用いる場合は、その厚さを50~100 $0 \mu m$ 、好ましくは $100 \sim 700 \mu m$ 、さらに好まし くは150~300μmとする。

【0072】また、チューブの製造方法としては、通常 の押出し中空成形法が挙げられる。チューブは、使用分 野によって適当な厚さ、直径に成形される。上記のよう にして得られた各種形態の樹脂積層体は、衛生性、透明 性および柔軟性に優れるとともに、耐熱性に優れている 40 ため、各種容器の素材として利用することができる。

【0073】容 器

次に、本発明に係る容器について説明する。本発明に係 る容器は、上記のような、本発明に係る樹脂積層体を構 成素材として用いている。

【0074】本発明においては、上述した本発明に係る 好ましい樹脂積層体を構成素材として用いた容器が好ま しい。容器は、一般に底部、壁部および蓋部からなる が、本発明に係る容器は、少なくともその壁部に、本発 明に係る樹脂積層体が構成素材として用いられている。

【0075】本発明に係る容器は、一つの室を有する容 器であってもよいし、また二以上の室を有する複室容器 であってもよい。複室容器としては、たとえば各室間が 本発明に係る樹脂積層体の間に易剥離性テープを挟持し

12

て熱溶着することにより形成された易剥離性仕切りによ って隔てられた複数の室を有する容器などが挙げられ

【OO76】本発明に係る容器は、外層[I]、中間層 部 [II] 、内層 [III] の各層の厚さの比が上述したよ うな範囲にある樹脂積層体を用いてなるので、耐熱性に 優れ、121℃で20分間レトルト処理してもシワが発 生したり、変形が発生したりすることがなく、また透明 性および柔軟性に優れている。

【0077】本発明に係る樹脂積層体のうち、フィルム およびシート状の樹脂積層体は、たとえば輸液バッグ等 のバッグ状の可撓性容器の素材として好適である。フィ ルムまたはシート状の樹脂積層体を用いて容器を製造す る場合、この樹脂積層体を通常の方法により裁断、熱溶 着し、さらに必要に応じて口部材などを熱溶着等の手段 を用いて取付けることにより、所定の形状、寸法の容器 を製造することができる。特に、上記のような複室容器 を製造する場合には、フィルムまたはシート状の樹脂積 層体の裁断後に易剥離性テープを樹脂積層体の間に挿入 し、易剥離性テープを挟んだ状態で適当な温度で熱溶着 することにより、易剥離性仕切りを形成して複数の室を 形成することができる。

【0078】上記易剥離性テープとしては、具体的に は、ポリエチレン層およびポリエチレンとポリプロピレ ンとの混合樹脂層からなる二層フィルムなどが挙げられ る。より具体的には、上記ポリエチレン層が、密度 0. 910~0.930g/cm³の直鎖状エチレン・α-オレフィン共重合体60~80重量%と上記高密度ポリ エチレン20~40重量%とからなる組成物で形成さ れ、かつ、上記混合樹脂層が、高密度ポリエチレン60 ~80重量%とポリプロピレン(ホモポリマー、または プロピレンと少量のプロピレン以外のα-オレフィンと の共重合体) 20~40重量%とからなる組成物で形成 されてなる易剥離性テープが好ましい。この易剥離性テ ープの厚さは、50~150 μ m程度がよい。

【0079】上記のような各室が多層フィルムの間に熱 溶着された易剥離性テープによって仕切られている複室 容器は、たとえば医療の分野において、2種以上の薬液 等を別個に収容し、使用時にこれらの薬液を混合するこ とができる。

【0080】たとえば易剥離性テープによって仕切られ ている2室からなる複室容器において、それぞれの室に 異なる薬液が収容されている場合に、片方の室内に圧力 を加えることにより、易剥離性テープが剥離してこの室 と他方の室との仕切りがなくなり、2種類の薬液が混合 される。

[0081]

【発明の効果】本発明に係る樹脂積層体は、耐熱性、透明性、柔軟性、低温衝撃強度等の機械的強度特性および 衛生性に優れている。

【0082】また、本発明に係る容器は、上記のような効果を有する、本発明に係る樹脂積層体から形成されているので、耐熱性、透明性、柔軟性、機械的強度特性および衛生性に優れている。

【0083】したがって、本発明に係る容器は、レトルト食品に用いられるレトルトパウチ、輸液バッグ等の医 10 療用容器などとして利用することができ、121℃以上という過酷な温度条件の滅菌処理を行なっても、シール強度、落下強度、柔軟性および透明性の低下を防止することができる。

【0084】さらに、二以上の室を有する本発明に係る容器は、耐熱性、透明性、柔軟性および衛生性に優れており、しかも、上記のような滅菌処理を行なった後も易剥離性テープ溶着部は安定しているので、たとえば輸送中にこの溶着部が剥がれて各室に別個に収容した薬剤等が混じるような戯はない。

[0085]

【実施例】以下、本発明を実施例より説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0086】なお、実施例、比較例で用いたポリプロピレン、ポリエチレン、エラストマーおよび高密度ポリエチレンは、次の通りである。

ポリプロピレン

1) ホモポリプロピレン [以下、HPPと略す] 密度 (JIS K 7112 D法) = 0. 9 1 0 g / c m³ MFR (ASTM D 1238、230℃、荷重2.16kg) = 4. 0 g 30 / 1 0分

2) プロピレン・エチレンランダム共重合体 [以下、RPPと略す]

プロピレン/エチレン [モル比] =96/4 密度 (JIS K 7112 D法) =0. 910g/cm³ MFR (ASTM D 1238、230℃、荷重2.16kg) =6. 0g /10分

ポリエチレン

1) エチレン・1-プテン共重合体 [以下、LL-1と略す]

1-プテン含量=6.5モル%

密度(JIS K 7112 D法,23±0.1℃温度下) = 0. 905 g/c m³

MFR (ASTM D 1238、190℃、荷重2.16kg) = 2. 0 g /10分

2) エチレン・1-ブテン共重合体 [以下、LL-2と略 す]

1-プテン含量=4.0モル%

密度 (JIS K 7112 D法,23±0.1℃温度下) = 0. 9 2 0 g/c m³

MFR (ASTM D 1238、190℃、荷重2.16kg) = 2. 0 g
/ 1 0分

3) エチレン・1-プテン共重合体 [以下、LL-3と略す] .

1-プテン含量=2.0モル%

密度 (JIS K 7112 D法,23±0.1℃温度下) = 0. 9 4 0 g/c m³

MFR (ASTM D 1238、190℃、荷重2.16kg) = 2. 0 g /10分

10 エラストマー

1) エチレン・1-ブテン共重合体ゴム [以下、EL-1 と略す]

1-プテン含量=11モル%

密度(JIS K 7112 D法,23±0.1℃温度下) = 0. 8 8 5 g/c m³

MFR (ASTM D 1238、190℃、荷重2.16kg) = 0.5 g /10分

2) エチレン・プロピレン共重合体ゴム [以下、EL-2と略す]

20 プロピレン含量=20モル%

密度 (JIS K 7112 D法,23±0.1℃温度下) = 0. 865 g/c m³

MFR (ASTM D 1238、230℃、荷重2.16kg) = 5. 4 g /10分

髙密度ポリエチレン

1) エチレン単独重合体 [以下、HDと略す]

密度 (JIS K 7112 D法,23±0.1℃温度下) = 0. 965 g/c m³

MFR (ASTM D 1238、190℃、荷重2.16kg) = 1 5 g/ 1 0分

Mw/Mn: 2. 8

[0087]

【実施例 1 】まず、E L - 1 90重量部と、H D 10重量部とを予め1分間へンシェルミキサーで混合した。

【0088】次いで、得られた混合物を樹脂温度200 $^{\circ}$ ℃にて1軸押出機で混練しながらペレット状の組成物を得た。次いで、この組成物を中間層形成用素材として、HPPを外層形成用素材として、RPPを内層形成用素材として用い、厚さ30 $_{\mu}$ mの外層と、厚さ140 $_{\mu}$ mの中間層と、厚さ30 $_{\mu}$ mの内層を形成するように、水冷式共押出しインフレーション法により、積層フィルムを調製した。

【0089】このようにして得られた積層フィルムから、水500mlを封入した四方シール容器を形成して121℃で20分間レトルトした後、積層フィルムの透明性、耐熱性、柔軟性および耐衝撃性の評価を下記の方法に従って行なった。

(a) 透明性

50 透明性は、ASTM D 1003-61に準拠して求め

たヘイズ (%) で評価した。

(b) 耐熱性

耐熱性は、上述した変形開始温度 [Td(℃)]で評価 した。

(c) 柔軟性

柔軟性は、JISK71130プラスチック引張試験を行なって求めたヤング率(kg/cm^2)で評価した。

【0090】(d)耐衝撃性(衝撃強度)

衝撃強度は、上記した四方シール容器を各10検体ずつ5℃に冷やし、1.2mの高さから10回繰り返して落下したときの合格率を指標とし、下記の3段階で評価した。

合格:1検体について10回落下したとき、破損、液洩れ等がないこと。

<3段階評価>

A:10検体中8検体以上合格

B:10検体中5~7検体合格

C:10検体中4検体以下合格

結果を第1表に示す。

[0091]

【実施例2】実施例1において、外層形成用素材として HPPの代わりにRPPを用いた以外は、実施例1と同様にして厚さ30 μ mの外層と、厚さ140 μ mの中間層と、厚さ30 μ mの内層とからなる積層フィルムを調製し、上記の透明性、耐熱性、柔軟性および耐衝撃性の評価を行なった。

【0092】結果を第1表に示す。

[0093]

【実施例3】実施例1において、外層形成用素材として 30 HPPの代わりにRPPを用い、かつ、内層形成用素材 としてRPPの代わりにLL-3を用いた以外は、実施 例1と同様にして厚さ 30μ mの外層と、厚さ 140μ mの中間層と、厚さ 30μ mの内層とからなる積層フィルムを調製し、上記の透明性、耐熱性、柔軟性および耐 衝撃性の評価を行なった。

【0094】結果を第1表に示す。

[0095]

【実施例 4 】 実施例 1 において、外層形成用素材として HPPの代わりに RPPを用い、かつ、中間層形成用素 40 材として実施例 1 の E L - 1 と H D とのペレット状組成 物の代わりに下記の E L - 2 と H D とのペレット状組成 物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 3 0 μ m の外層と、厚さ 1 4 0 μ m の中間層と、厚さ 3 0 μ m の内層とからなる積層フィルムを調製し、上記の透明性、耐熱性、柔軟性および耐衝撃性の評価を行なった。

【0096】結果を第1表に示す。上記のEL-2とHDとのペレット状組成物は、EL-2 90重量部と、HD 10重量部とを実施例1と同様に混合して調製した。

[0097]

【実施例 5 】実施例 1 において、外層形成用素材として HPPの代わりに RPPを用い、かつ、中間層形成用素材として実施例 1 の E L - 1 と H D とのペレット状組成物の代わりに下記の E L - 1 と L L - 2 と H D とのペレット状組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 3 0 μ mの外層と、厚さ 1 4 0 μ mの中間層と、厚さ 3 0 μ mの内層とからなる積層フィルムを調製し、上記の透明性、耐熱性、柔軟性および耐衝撃性の評価を行なった。

16

【0098】結果を第1表に示す。上記のEL-1とLL-2とHDとのペレット状組成物は、EL-1 70 重量部と、LL-2 25重量部と、HD 5重量部と を実施例1と同様に混合して調製した。

[0099]

【実施例 6 】実施例 1 において、外層形成用素材として H P P の代わりに R P P を用い、かつ、中間層形成用素 材として実施例 1 の E L - 1 と H D とのペレット状組成物の代わりに下記の E L - 1 と R P P とのペレット状組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 30μ mの外層と、厚さ 140μ mの中間層と、厚さ 30μ mの内層とからなる積層フィルムを調製し、上記の透明性、耐熱性、柔軟性および耐衝撃性の評価を行なった。 【0 1 0 0 】結果を第 1 表に示す。上記の E L - 1 と R P P とのペレット状組成物は、E L - 1 9 0 重量部と、R P P 1 0 重量部とを実施例 1 と同様に混合して調製した。

[0101]

【実施例 7 】実施例 1 において、外層形成用素材として HPPの代わりに RPPを用い、かつ、中間層形成用素 材として実施例 1 の E L - 1 と HDとのペレット状組成 物の代わりに下記の L L - 1 と HDとのペレット状組成 物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 3 0 μ m の外層と、厚さ 1 4 0 μ mの中間層と、厚さ 3 0 μ mの 内層とからなる積層フィルムを調製し、上記の透明性、耐熱性、柔軟性および耐衝撃性の評価を行なった。

【0102】結果を第1表に示す。上記のLL-1とHDとのペレット状組成物は、LL-190重量部と、HD10重量部とを実施例1と同様に混合して調製した。

[0103]

【実施例8】実施例1において、外層形成用素材として HPPの代わりにRPPを用い、かつ、中間層形成用素 材として実施例1のEL-1とHDとのペレット状組成 物の代わりに下記のEL-1とHDとのペレット状組成 物を用いた以外は、実施例1と同様にして厚さ20 μ m の外層と、厚さ160 μ mの中間層と、厚さ20 μ mの 内層とからなる積層フィルムを調製し、上記の透明性、耐熱性、柔軟性および耐衝撃性の評価を行なった。

∞ 【0104】結果を第1表に示す。上記のEL−1とH

Dとのペレット状組成物は、EL-1 85重量部と、 HD 15重量部とを実施例1と同様に混合して調製し た。

[0105]

【比較例1】RPPからなる厚さ200μmの単層フィ ルムを水冷式インフレーション法により調製した。以 下、この単層フィルムについて、実施例1と同様にし て、上記の透明性、耐熱性、柔軟性および耐衝撃性の評 価を行なった。

【0106】結果を第1表に示す。

[0107]

【比較例2】 L L - 2からなる厚さ200 μ mの単層フ ィルムを水冷式インフレーション法により調製した。以 【表1】 第1表

下、この単層フィルムについて、実施例1と同様にし て、上記の透明性、耐熱性、柔軟性および耐衝撃性の評 価を行なった。

18

【0108】結果を第1表に示す。

[0109]

【比較例3】 L L - 3からなる厚さ200 μ mの単層フ ィルムを水冷式インフレーション法により調製した。以 下、この単層フィルムについて、実施例1と同様にし て、上記の透明性、耐熱性、柔軟性および耐衝撃性の評 10 価を行なった。

【0110】結果を第1表に示す。

[0111]

			A7 '				
	外層	中間層	内層	ヘイズ	T d	ヤング率	耐衝擊性
				[%]	[°C]	[kg/cm²]	(5℃)
実施例1	HPP	EL-1/HD	RPP				
		=90/10		10	≥ 1 2 2	2300	Α
	30 µ m	140 µ m	3 0 µ m				
実施例2	RPP	EL-1/HD	RPP				1
		-90/10		5	≥ 1 2 2	2000	A
	30 µ m	140 µ m	30 µ m				
実施例3	RPP	EL-1/HD	LL-3				
		=90/10		9	≥ 1 2 2	2300	A
	30 µ m	140 µ m	30 µ m				
実施例 4	RPP	EL-2/HD	RPP				
		=90/10		7	≥ 1 2 2	2000	A
	30 µ m	140 µ m	30 µ m	İ		l	
実施例 5	RPP	EL-1/LL-2/HD	RPP				
		=70/25/5		7	≥ 1 2 2	2000	Α
	30 µ m	140 µ m	30 µ m				
実施例 6	RPP	EL-1/RPP	RPP			ì	
		=90/10		7	≥ 1 2 2	2000	A
	30 µ m	140 µ m	30 µ m				
実施例7	RPP	LL-1/HD	RPP			l	
		-90/10		7	≥ 1 2 2	2000	Α
	30 µ m	140 µ m	30 µ m				
実施例8	RPP	EL-1/HD	RPP				
		=85/15		7	≥ 1 2 2	2000	Α
L	20 µ m	160 µ m	20 µ m				
比較例1	RPP		2 5	≥ 1 2 2	8 8 0 0	С	
比較例2		2 単層 200 µ		* 1	1 1 2	2500	Α
比較例3	LL-	3 単層 200 µ	m	2 1	≥ 1 2 2	6000	8

*1:溶融変形により測定不可